

MULTILAYER PRINTED WIRING BOARD AND MANUFACTURE THEREOF

20/34

Patent number: JP2188992
Publication date: 1990-07-25
Inventor: ENOMOTO AKIRA; ASAI MOTOO
Applicant: IBIDEN CO LTD
Classification:
 - international: H05K3/18; H05K3/28; H05K3/46
 - european:
Application number: JP19890008860 19890118
Priority number(s): JP19890008860 19890118; JP19930154793 19930625

Also published as:

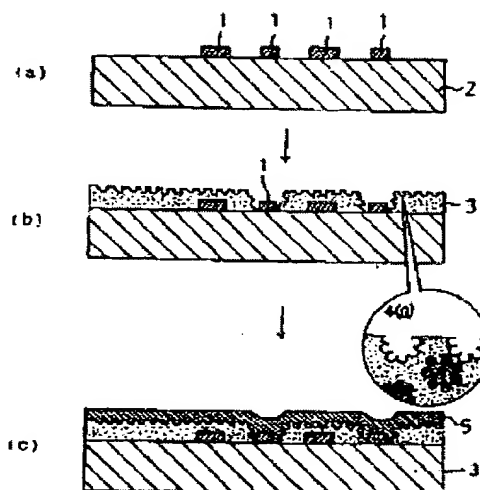
JP6215623 (A)

Report a data error here

Abstract of JP2188992

PURPOSE: To uniformly rough the surface of a resin insulating layer and to obtain high contact strength and reliability of an electroless plating film by incorporating heat resistant particles soluble in oxidizer in heat resistant resin hard to be dissolved in the oxidizer.

CONSTITUTION: One or more resin insulating layers 3 containing quasi-particles made by adhering mixture of heat resistant resin particles and heat-resistant resin fine powder to heat-resistant resin hard to be dissolved in oxidizer or at least one type of heat-resistant fine powder or inorganic fine powder having average particle size on the surface of heat-resistant resin particle, or aggregated particles aggregated with heat-resistant resin fine powder are formed on a board 1 formed with a conductor circuit 1. Then, only the heat-resistant particles existing on the surfaces of the resin insulating layers 3 are dissolved to be removed with oxidizer, and the surface of the side formed with an electroless plating film is roughed. The roughed resin insulating layer 3 is electrolessly plated, a conductor circuit is formed to be manufactured. Here, the size of the quasi-particle, aggregated particle and heat-resistant resin particle in the mixture of the heat-resistant particle is 2-10μm of average particle size is employed.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

21/34

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-188992

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)7月25日

H 05 K 3/46
// H 05 K 3/18
3/28

E 7039-5E
T 7039-5E
A 6736-5E
B 6736-5E

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全11頁)

⑮ 発明の名称 多層プリント配線板およびその製造方法

⑯ 特 願 平1-8860

⑰ 出 願 平1(1989)1月18日

⑱ 発 明 者 榎 本 充 岐阜県大垣市河間町3丁目200番地 イビデン株式会社河間工場内

⑲ 発 明 者 浅 井 元 雄 岐阜県大垣市河間町3丁目200番地 イビデン株式会社河間工場内

⑳ 出 願 人 イビデン株式会社 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地

㉑ 代 理 人 弁理士 小川 順三 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

多層プリント配線板およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 無電解めっきして得られる複数の導体回路を、

耐熱性樹脂からなる樹脂絶縁層によって電気的に絶縁してなる多層プリント配線板において、

前記樹脂絶縁層を、酸化剤に対して難溶性の耐熱性樹脂中に、平均粒径2～10μmの耐熱性樹脂粒子と平均粒径2μm以下の耐熱性樹脂微粉末との混合物、平均粒径2～10μmの耐熱性樹脂粒子の表面に平均粒径2μm以下の耐熱性樹脂微粉末もしくは平均粒径2μm以下の無機微粉末のいずれか少なくとも1種を付着させてなる擬似粒子、または平均粒径2μm以下の耐熱性樹脂微粉末凝集させて平均粒径2～10μmの大きさとした凝集粒子、のうちから選ばれるいずれか少なくとも1種のもの；すなわち酸化剤に対して可溶性の耐熱性粒子を含有させたもので構成し、

そして、この樹脂絶縁層の無電解めっき膜形成面には、酸化剤の処理によって溶解除去される前記耐熱性粒子の部分に、無電解めっき膜のアンカー形成用の凹部を設けたことを特徴とする多層プリント配線板。

2. 前記耐熱性粒子は、酸化剤に対して難溶性の前記耐熱性樹脂固形分100重量部に対して5～350重量部配合したことを特徴とする請求項1記載の多層プリント配線板。

3. 耐熱性樹脂からなる樹脂絶縁層によって電気的に絶縁された無電解めっき膜からなる複数の導体回路を有する多層プリント配線板を製造する方法において、

少なくとも下記(a)～(d)工程；すなわち、

(a) 導体回路を形成した基板上に、

酸化剤に対して難溶性である耐熱性樹脂に対し、平均粒径2～10μmの耐熱性樹脂粒子と平均粒径2μm以下の耐熱性樹脂微粉末との混合物、平均粒径2～10μmの耐熱性樹脂粒子の表面に平均粒径2μm以下の耐熱性樹脂微粉末も

しくは平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の無機微粉末のいずれか少なくとも1種を付着させてなる擬似粒子、あるいは平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂微粉末を凝集させて平均粒径 $2\sim 10\mu\text{m}$ の大ききとした凝集粒子のうちから選ばれるいずれか少なくとも1種のもの、すなわち、酸化剤に対して可溶性の耐熱性粒子を、分散させた1層以上の樹脂絶縁層形成する工程：

(b) 前記各樹脂絶縁層の表面部分に存在している前記耐熱性粒子のみを、酸化剤を使用して溶解除去し、無電解めっき膜を形成する側の面を粗化する工程：

(c) 粗化された前記樹脂絶縁層上に、無電解めっきを施すことにより、導体回路を形成する工程：

を經ることを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

4. 前記耐熱性粒子は、前記酸化剤に対して難溶性の耐熱性樹脂固形分 100重量部に対して5～350重量部配合したことを特徴とする請求項3

記載の多層プリント配線板の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、多層プリント配線板およびその製造方法に関するものであり、特に本発明は、耐熱性樹脂からなる樹脂絶縁層によって電気的に絶縁された複数の無電解めっき膜からなる導体回路を有する多層プリント配線板およびその製造方法に関する。

〔従来の技術〕

近年、電子技術の進歩に伴い、大型コンピューターなどの電子機器に対する高密度化あるいは演算機能の高速化が進められている。その結果、プリント配線板においても高密度化を目的として配線回路が多層に形成された多層プリント配線板が脚光を浴びてきた。

従来、多層プリント配線板としては、例えば内装回路が形成された複数の回路板をプリプレグを絶縁層として積層しプレスした後、スルーホールによって各内装回路を接続し導通せしめた多層プ

リント配線板が代表的なものであった。

しかしながら、このような多層プリント配線板は、複数の内装回路をスルーホールを介して接続導通させたものであるため、配線回路が複雑になりすぎて高密度化あるいは高速化を実現することが困難であった。

このような問題点を克服することのできる多層プリント配線板として、最近、導体回路と有機絶縁膜とを交互にビルドアップした多層プリント配線板が開発されている。この多層プリント配線板は、超高密度化と高速化に適合したものであるが、欠点は有機絶縁膜上に無電解めっき膜を信頼性よく形成させることが困難なことにあった。このために、かかる多層プリント配線板においては、導体回路を、蒸着やスパッタリングなどのPVD法もしくは前記PVD法と無電解めっきとの併用法で形成していたが、このようなPVD法による導体回路形成方法は生産性に劣り、コストが高い欠点があった。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明者らは、前述の如き従来の多層プリント配線板の有する欠点を解消することを目的として種々研究し、先に特開昭63-126297号により、多層プリント配線板およびその製造方法にかかる発明を提案した。

しかしながら、この発明に先行して提案した前記発明にかかる多層プリント配線板は、粒子状物質とマトリックス樹脂の特定の薬液に対する溶解性に顕著な差がないと、アンカーが不明確になり易く、その結果、めっき膜の密着性が上がらないという解決課題を残していた。

本発明の目的は、本発明者らが先に提案した前記多層プリント配線板製造技術の有する課題を解決し、耐熱性樹脂からなる樹脂絶縁層によって電気的に絶縁された複数の無電解めっき膜からなる導体回路を有する多層プリント配線板であって、無電解めっき膜を信頼性良く形成させた多層プリント配線板を容易にかつ安価に提供するところにある。

〔課題を解決するための手段〕

さて、本発明者らがこの発明に先行して提案した前記先行発明の問題点は、樹脂絶縁層中に、
①耐熱性樹脂粒子と耐熱性樹脂微粉末との混合物、
②耐熱性樹脂粒子の表面に耐熱性樹脂微粉末もしくは平均粒径が無機微粉末のいずれか少なくとも1種を付着させてなる擬似粒子、③耐熱性樹脂微粉末を凝集させてなる凝集粒子、
を含有させることにより、有利に解消することができることが判った。すなわち、本発明は、

無電解めっきして得られる複数の導体回路を、耐熱性樹脂からなる樹脂絶縁層によって電気的に絶縁してなる多層プリント配線板において、

前記樹脂絶縁層を、酸化剤に対して難溶性の耐熱性樹脂中に、平均粒径 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ の耐熱性樹脂粒子と平均粒径 $2 \mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂微粉末との混合物、平均粒径 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ の耐熱性樹脂粒子の表面に平均粒径 $2 \mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂微粉末もしくは平均粒径 $2 \mu\text{m}$ 以下の無機微粉末のいずれか少なくとも1種を付着させてなる擬似粒子、または平均粒径 $2 \mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂微粉末凝

マンガン酸塩、オゾンの中から選ばれるいずれか少なくとも1種を用い、そして、

前記無電解めっき膜としては、無電解銅めっき膜、無電解ニッケルめっき膜、無電解金めっき膜のいずれか少なくとも1種のものを用いる。

このようなプリント配線板は、主として次のような工程、すなわち、

(a) 導体回路を形成した基板上に、

酸化剤に対して難溶性である耐熱性樹脂に対し、平均粒径 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ の耐熱性樹脂粒子と平均粒径 $2 \mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂微粉末との混合物、平均粒径 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ の耐熱性樹脂粒子の表面に平均粒径 $2 \mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂微粉末もしくは平均粒径 $2 \mu\text{m}$ 以下の無機微粉末のいずれか少なくとも1種を付着させてなる擬似粒子、あるいは平均粒径 $2 \mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂微粉末を凝集させて平均粒径 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ の大きさとした凝集粒子のうちから選ばれるいずれか少なくとも1種のもの、すなわち、酸化剤に対して

集させて平均粒径 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ の大きさとした凝集粒子、のうちから選ばれるいずれか少なくとも1種のもの、すなわち酸化剤に対して可溶性の耐熱性粒子を含有させたもので構成し、

そして、この樹脂絶縁層無電解めっき膜形成面には、酸化剤の処理によって溶解除去される前記耐熱性粒子の部分に、無電解めっき膜のアンカー形成用の凹部を設けたことを特徴とする多層プリント配線板、を提案する。

そして、上記多層プリント配線板に対しては、酸化剤に対して難溶性の前記耐熱性樹脂としては、感光性樹脂が好適であり、

酸化剤に対して難溶性の前記耐熱性樹脂は、エポキシ樹脂、エポキシ変性ポリイミド樹脂、ポリイミド樹脂およびフェノール樹脂の中から選ばれるいずれか少なくとも1種のものを用い、

前記耐熱性樹脂粒子は、酸化剤に対して難溶性の前記耐熱性樹脂固形分100重量部に対し、5～350重量部配合することとし、

前記酸化剤として、クロム酸、クロム酸塩、過

可溶性の耐熱性粒子を、分散させた1層以上の樹脂絶縁層形成する工程；

(b) 前記各樹脂絶縁層の表面部分に存在している前記耐熱性粒子のみを、酸化剤を使用して溶解除去し、無電解めっき膜を形成する側の面を粗化する工程；

(c) 粗化された前記樹脂絶縁層上に、無電解めっきを施すことにより、導体回路を形成する工程；を経て製造される。

なお、上記製造方法において、

酸化剤に対して難溶性の前記耐熱性樹脂は、感光性樹脂が好適であり、

前記酸化剤に対して難溶性の耐熱性樹脂としては、エポキシ樹脂、エポキシ変性ポリイミド樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂の中から選ばれるいずれか少なくとも1種が好適であり、

前記耐熱性粒子は、前記酸化剤に対して難溶性の耐熱性樹脂固形分100重量部に対して5～350重量部配合されてなり、

前記酸化剤は、クロム酸、クロム酸塩、過マン

ガン酸塩、オゾンの中から選ばれるいずれか少なくとも1種を含むものであり、そして、

前記無電解めっき膜は、無電解銅めっき膜、無電解ニッケルめっき膜、無電解金めっき膜のいずれか少なくとも1種を用いる。

〔作用〕

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の多層プリント配線板は、耐熱性樹脂からなる樹脂絶縁層によって電気的に絶縁された複数の無電解めっき膜からなる導体回路を有する多層プリント配線板である。

前記多層プリント配線板の導体回路が無電解めっき膜であることが必要な理由は、無電解めっきによる導体回路形成方法は量産対応が容易であり、しかも高密度配線に適するからである。

また、前記導体回路が耐熱性樹脂からなる樹脂絶縁層によって電気的に絶縁されていることが必要な理由は、耐熱性樹脂からなる樹脂絶縁層は誘電率が低く、しかも膜厚を厚くすることが容易であり、高速化に適するからである。

すなわち、前記本発明にかかる耐熱性樹脂からなる樹脂絶縁層は、酸化剤に対して可溶性の耐熱性粒子を含有する酸化剤に対して難溶性の耐熱性樹脂中に、酸化剤に対して可溶性の耐熱性粒子を含有するものである。前記耐熱性粒子とマトリックスを構成する前記耐熱性樹脂とは、酸化剤に対する溶解性に大きな差異があるため、前記樹脂絶縁層を酸化剤で処理すると、樹脂絶縁層の表面部分に分散している可溶性の耐熱性粒子の方が主として溶解除去され、それにより明確なアンカーが形成され、樹脂絶縁層の表面は均一に粗化されたものとなる。その結果、無電解めっき膜との高い密着強度と信頼性が得られるのである。

また、本発明に使用する耐熱性粒子は、①平均粒径が $2 \sim 10 \mu\text{m}$ の耐熱性樹脂粒子と平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂微粉末との混合物、②平均粒径 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ の耐熱性樹脂粒子の表面に平均粒径 $2 \mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂微粉末もしくは平均粒径 $2 \mu\text{m}$ 以下の無機微粉末のいずれか少なくとも1種を付着させてなる擬似粒子、③平均粒径が

本発明の耐熱性樹脂からなる樹脂絶縁層は、無電解めっき膜との密着性に優れることが極めて重要であり、前記樹脂絶縁層は、酸化剤に対して難溶性の耐熱性樹脂中に、平均粒径が $2 \sim 10 \mu\text{m}$ の耐熱性樹脂粒子と平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂微粉末との混合物、平均粒径が $2 \sim 10 \mu\text{m}$ の耐熱性樹脂粒子の表面に平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂微粉末もしくは平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 以下の無機微粉末のいずれか少なくとも1種を付着させてなる擬似粒子、あるいは平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂微粉末を平均粒径が $2 \sim 10 \mu\text{m}$ となるように凝集させてなる凝集粒子から選ばれるいずれか少なくとも1種の耐熱性粒子（ただし、この耐熱性粒子は酸化剤に対して可溶性のものである）を含有しており、かつ前記樹脂絶縁層の無電解めっき膜が形成される側の面は、前記耐熱性粒子が酸化剤によって溶解された結果形成された凹部を有しており、この凹部は無電解めっき膜のアンカーとして作用するものであることが必要である。

$2 \mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂微粉末を平均粒径が $2 \sim 10 \mu\text{m}$ となるように凝集させた凝集粒子、のうちから選ばれるいずれか少なくとも1種である。このような粒子を用いる理由は、これらの粒子あるいは混合物を耐熱性粒子として用いることにより、形成されるアンカーの形状を極めて複雑なものにすることができるからである。とくに耐熱性粒子として前記混合物を用いることはより好適である。

ここで、前記耐熱性粒子のうち、擬似粒子、凝集粒子および混合物中の耐熱性樹脂粒子の大きさが平均粒径で $2 \sim 10 \mu\text{m}$ の大きさのものを用いる理由は、平均粒径で $10 \mu\text{m}$ よりも大きいと、酸化処理に伴う溶解除去によって形成されるアンカーの密度が小さく、かつ不均一になり易い。その結果、めっき膜の密着強度が弱くなって製品の信頼性が低下し、さらには接着層表面の凹凸が必要以上に激しくなって、導体の微細パターンが得難くなること、および、部品などを実装する上で不都合が生じ易くなるからである。一方、平均粒径が $2 \mu\text{m}$ よりも小さいと、アンカーが不明確になり

易いからであるからである。より好ましくは3～8 μ mの大きさのものが好適である。

一方、擬似粒子の付着微粉末、凝集粒子を構成する耐熱性樹脂微粉末および混合物中の耐熱性樹脂微粉末の大きさを平均粒径で2 μ m以下の大きさにすることが必要である。この理由は、2 μ mよりも大きいとアンカー効果が低下し、めっき膜の密着強度が悪くなるからである。より好ましくは0.8 μ m以下の大きさのものが好適である。

また、擬似粒子、凝集粒子および混合物中の耐熱性樹脂粒子の粒径は、擬似粒子の付着微粉末、凝集粒子を構成する耐熱性樹脂微粉末および混合物中の耐熱性樹脂微粉末の粒径の2倍以上であることが有利である。

さて、前記耐熱性粒子は、耐熱性と電気絶縁性に優れ、酸化剤以外の薬品に対して安定な性質を示す樹脂であって、硬化処理することにより、耐熱性樹脂液あるいは溶剤に対しては難溶性となるが酸化剤に対しては可溶性となる樹脂を用いることが必要である。

とにより酸化剤に対しては難溶性となるものであることが有利である。例えば、エポキシ樹脂、エポキシ変成ポリイミド樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂のなかから選ばれるいずれか少なくとも1種が使用される。

マトリックスを構成する前記耐熱性樹脂として感光性樹脂を用いることが好ましい理由は、所定の箇所を露光した後、現像、エッチングすることにより、導体層間を接続するためのパイアホールを容易に形成することができるからである。

なお、上記耐熱性粒子を構成する樹脂とマトリックスを構成する耐熱性樹脂が同じ種類の樹脂であっても、酸化剤に対する溶解性に差異のあるものを使用すれば、本発明の効果を発揮させることができる。

マトリックスを構成する前記耐熱性樹脂に対する前記耐熱性粒子の配合量は、マトリックスを構成する耐熱性樹脂100重量部に対し、2～350重量部の範囲であることが有利であり、特に5～200重量部の範囲であることが樹脂絶縁層と無電解め

このような耐熱性粒子を構成する樹脂としては、例えばエポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ビスマレイミド・トリアジン樹脂のなかから選ばれるいずれか少なくとも1種が使用される。なかでも、前記エポキシ樹脂は、特性的にも優れており最も好適である。また、酸化剤に対して可溶性の無機微粉末としては、例えば炭酸カルシウムを使用することができる。

なお、前記酸化剤としては、クロム酸、クロム酸塩、過マンガン酸塩、オゾンなどが使用される。

前記平均粒径2～10 μ mの耐熱性樹脂粒子と平均粒径2 μ m以下の耐熱性樹脂微粉末との混合物は、形成されるアンカーの形状を極めて複雑なものにする上で、平均粒径2 μ m以下の耐熱性樹脂微粉末の含有量を50～85重量%とすることが好ましい。

次に、上記マトリックスを構成する耐熱性樹脂について述べる。この樹脂は、感光性樹脂であることが好ましく、しかも耐熱性、電気絶縁性、化学的安定性および接着性に優れ、硬化処理するこ

ろき膜との密着強度を高くする上で好適である。

前記耐熱性粒子の配合量が2重量部より少ないと、溶解除去して形成されるアンカーの密度が低く樹脂絶縁層と無電解めっき膜との十分な密着強度が得られないからである。一方、350重量部よりも多くなると樹脂絶縁層表面の殆どが溶解除去されるため、明確なアンカーを形成することが困難となるからである。

次に、本発明の多層プリント配線板の製造方法について具体的に説明する。

本発明は、まず導体回路を形成した基板上に、酸化剤に対して難溶性である耐熱性樹脂中に、酸化剤に対して可溶性の耐熱性粒子を分散させた樹脂絶縁層を形成することにより始まる。

導体回路を形成した基板に上記樹脂絶縁層を形成する方法としては、例えば硬化後の特性が酸化剤に対して難溶性である未硬化の感光性樹脂中に、酸化剤に対して可溶性の耐熱性粒子を分散させた混合液を塗布する方法、あるいは前記混合液をフ

フィルム状に加工した樹脂フィルムを貼付する方法を適用することができる。前記塗布方法としては、例えばローラコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スピナーコート法、カーテンコート法、スクリーン印刷法などの各種の手段を適用することができる。

上記酸化剤に対して可溶性の耐熱性粒子を構成する耐熱性樹脂は、いずれも硬化処理されたもので構成される。この耐熱性粒子を構成する耐熱性樹脂を硬化処理されたものに限ったのは、硬化処理していないものを用いると、マトリックスを形成する耐熱性樹脂液あるいはこのマトリックスを形成する耐熱性樹脂を溶剤を用いて溶解した溶液中に添加した場合、この耐熱性粒子を構成する耐熱性樹脂も該耐熱性樹脂液あるいは溶液中に溶解してしまい、耐熱性粒子としての機能を発揮させることが不可能になるからである。

かかる耐熱性粒子を構成する耐熱性樹脂の粒子および微粉末は、例えば、耐熱性樹脂を熱硬化させてからジェットミルや凍結粉砕機などを用いて

粉砕したり、硬化処理する前に耐熱性樹脂溶液を噴霧乾燥した後硬化処理したり、あるいは未硬化耐熱性樹脂エマルジョンに水溶液硬化剤を加えて攪拌したりして得られる粒子を、風力分級機などにより分級することによって製造される。

なお、この耐熱性粒子を構成する耐熱性樹脂を硬化処理する方法としては、加熱により硬化させる方法あるいは触媒を添加して硬化させる方法などがあるが、なかでも加熱硬化させる方法が実用的である。

前記耐熱性粒子のうち、耐熱性樹脂粒子の表面に耐熱性樹脂微粉末もしくは無機微粉末のいずれか少なくとも1種を付着させてなる擬似粒子とする方法としては、例えば、耐熱性樹脂粒子の表面に耐熱性樹脂微粉末もしくは無機微粉末をまぶした後、加熱して融着させるか、結合剤を介して接合させる方法を適用することが有利である。

前記耐熱性粒子のうち、耐熱性樹脂微粉末を凝集させた凝集粒子とする方法としては、例えば、耐熱性樹脂を微粉末を、熱風乾燥器などで単に加

熱するか、あるいは各種バインダーを添加、混合して乾燥するなどして凝集させる。そして、その後、ボールミル、超音波分散機などを用いて解砕し、さらに風力分級機などにより分級することによって製造することが有利である。

このようにして得られる耐熱性粒子の形状は、球形だけでなく各種の複雑な形状を有しており、そのためこれにより形成されるアンカーの形状もそれに応じて複雑形状になるため、ピール強度、プル強度などのめっき膜の密着強度を向上させるのに有効に作用する。

上述の如くして製造された耐熱性粒子は、マトリックスを形成する耐熱性樹脂液あるいはこのマトリックスを形成する耐熱性樹脂を溶剤を用いて溶解した溶液中に添加して、均一分散させることにより混合液が製造される。

なお、前記耐熱性粒子を添加する耐熱性樹脂液としては、溶剤を含まない耐熱性樹脂液をそのまま使用することができるが、特に耐熱性樹脂を溶剤に溶解した耐熱性樹脂液は低粘度であるため耐

熱性粒子を均一に分散させ易く、しかも導体層を有する基板に塗布し易いので有利に使用することができる。前記耐熱性樹脂を溶解するのに使用する溶剤としては、通常の溶剤、例えば、メチルエチルケトン、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルカルビトール、ブチルセルロース、テトラリン、ジメチルホルムアルデヒド、ノルマルメチルピロリドンなどを用いることができる。

本発明における前記樹脂絶縁層の好適な厚さは通常20～100 μ m程度であるが、特に高い絶縁性が要求される場合にはそれ以上に厚くすることもできる。

なお、前記樹脂絶縁層には通常導体層間を接続するためのパイアホールが設けられる。このパイアホールの形成方法としては、マトリックスを構成する耐熱性樹脂として感光性樹脂を使用し、所定の箇所を露光した後、現像、エッチングする方法が好適であるが、その他にレーザ加工によりパイアホールを形成する方法を適用することもできる。前記レーザ加工によりパイアホールを形成す

る方法は、樹脂絶縁層の表面を粗化する前あるいは後のいずれにおいても適用することができる。

本発明に使用する基板としては、例えばプラスチック基板、セラミック基板、金属基板、フィルム基板などを使用することができ、具体的にはガラスエポキシ基板、ガラスポリイミド基板、アルミナ基板、低温焼成セラミック基板、窒化アルミニウム基板、アルミニウム基板、鉄基板、ポリイミドフィルム基板などを使用することができる。

次に、前記樹脂絶縁層の表面部分に存在している前記耐熱性粒子を酸化剤を用いて溶解除去する。この溶解除去の方法としては、前記樹脂絶縁層が形成された基板を酸化剤の液中に浸漬するか、あるいは樹脂絶縁層の表面に酸化剤をスプレーする方法を適用することができ、その結果樹脂絶縁層の表面を粗化することができる。なお、前記耐熱性粒子の溶解除去を効果的に行わせることを目的として、予め前記樹脂絶縁層の表面部分を例えば微粉研磨剤を用いてポリシングや液体ホーニングする手段によって軽く除去することが有利

である。

本発明の多層プリント配線板は、前記樹脂絶縁層の表面を粗化した後、その粗化表面に無電解めっきを施すことにより、導体回路を形成することにより製造される。この無電解めっきの方法としては、例えば無電解銅めっき、無電解ニッケルめっき、無電解錫めっき、無電解金めっき、無電解銀めっきなどがあり、特に無電解銅めっき、無電解ニッケルめっき、無電解金めっきのいずれか少なくとも1種であることが好適である。なお、前記無電解めっきを施した上にさらに異なる種類の無電解めっきあるいは電気めっきを行ったり、はんだをコートしたりすることもできる。

なお、本発明によれば、従来知られたプリント配線板について行われている種々の方法で導体回路を形成することができ、例えば基板に無電解めっきを施してから回路をエッチングする方法や無電解めっきを施す際に直接回路を形成する方法などを適用することができる。

〔実施例〕

以下、本発明の多層プリント配線板を製造する実施例について説明する。

実施例 1

(1) ガラスエポキシ銅張積層板（東芝ケミカル製、商品名：東芝テコライト MEL-4）に感光性ドライフィルム（デュボン製、商品名：リストン1051）をラミネートし、所望の導体回路パターンが描画されたマスクフィルムを通して紫外線露光させ画像を焼きつけた。次いで1-1-1-トリクロロエタンで現像を行い、塩化第二銅エッチング液を用いて非導体部の銅を除去した後、メチレンクロリドでドライフィルムを剝離した。これにより、基板2上に複数の導体パターンからなる第一層導体回路1…を有する配線板を形成した。

(2) エポキシ樹脂粒子（東レ製、トレバールEP-B、平均粒径 $3.9\mu\text{m}$ ）200gを、5gのアセトン中に分散させたエポキシ樹脂粒子懸濁液中へ、ヘンシェルミキサー（三井三池化工機製、FM10B型）内で攪拌しながら、アセトン1gに対してエポキシ樹脂（三井石油化学製、商品名：T

A-1800）を30gの割合で溶解させたアセトン溶液中にエポキシ樹脂粉末（東レ製、トレバールEP-B、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ ）300gを分散させた懸濁液を滴下することにより、上記エポキシ樹脂粒子表面にエポキシ樹脂粉末を付着せしめた後、上記アセトンを除去し、その後、150℃に加熱して、凝似粒子を作成した。この凝似粒子は、平均粒径が約 $4.3\mu\text{m}$ であり、約75重量%が、平均粒径を中心として $\pm 2\mu\text{m}$ の範囲に存在していた。

(3) クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（油化シェル製、商品名：エビコート180S）の50%アクリル化物を60重量部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェル製、商品名：エビコート1001）を40重量部、ジアリルテレフタレート15重量部、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モリフォリノプロパノン-1（チバ・ガイギー製、商品名：イルガキュア-907）を4重量部、イミダゾール（四国化成製、商品名：2P4MHZ）4重量部、前記(2)で作成した凝似粒子50重量部を混合した後、ブチルセロソル

28/34

特開平2-188992(8)

ブを添加しながら、ホモディスパー攪拌機で粘度250 cpに調整し、次いで3本ローラーで混練して感光性樹脂組成物の溶液を作成した。

(4) 前記(1)で作成した配線板上に前記(3)で作成した感光性樹脂組成物の溶液をナイフコーターを用いて塗布し、水平状態で20分放置した後、70℃で乾燥させて厚さ約50μmの感光性樹脂絶縁層3を形成した。

(5) 前記(4)の処理を施した配線板に100μmφの黒円が印刷されたフォトマスクフィルムを密着させ、超高圧水銀灯により500mj/cm²で露光した。これを、クロロセン溶液で超音波現像処理することにより、配線板上に100μmφのバイアホールとなる開孔を形成した。前記配線板を超高圧水銀灯により約3000mj/cm²で露光し、さらに100℃で1時間、その後150℃で10時間加熱処理することによりフォトマスクフィルムに相当する寸法精度に優れた開孔を有する樹脂絶縁層3を形成した。

(6) 前記(5)で作成した配線板を、クロム酸

(Cr₂O₃) 500g/l水溶液からなる酸化剤に70℃で15分間浸漬して、第1図例の4(a)に拡大して示すように層間樹脂絶縁層の表面を粗化してから、中和溶液(シブレイ社製、PN-950)に浸漬して水洗した。

樹脂絶縁層が粗化された基板にパラジウム触媒(ブレイ社製、キャタボジット44)を付与して絶縁層の表面を活性化させ、第一表に示す組成の無電解銅めっき液に11時間浸漬して、めっき膜の厚さ25μmの無電解銅めっきを施した。

第1表

硫酸銅	0.06モル/l
ホルマリン(37%)	0.30モル/l
水酸化ナトリウム	0.35モル/l
EDTA	0.35モル/l
添加剤	少々
めっき温度	70~72℃
pH	12.4

(7) 前記(1)~(6)までの工程を2回繰り返

返した後に、さらに前記(1)の工程を行うことにより、配線層が4層の、すなわち第2層の導体回路5、第3層の導体回路6および第4層の導体回路7を形成したビルドアップ多層配線板を作成した。

実施例2

(1) エポキシ樹脂粒子(東レ製、トレパールEP-B、平均粒径0.5μm)を熱風乾燥機内に装入し、180℃で3時間加熱処理して凝集結合させた。この凝集結合させたエポキシ樹脂粒子を、アセトン中に分散させ、ボールミルにて5時間解砕した後、風力分級機を使用して分級し、凝集粒子を作成した。この凝集粒子は、平均粒径が約3.5μmであり、約68重量%が、平均粒径を中心として±2μmの範囲に存在していた。

(2) クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬製、商品名:EOCN-103S)の75%アクリル化物50重量部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ダウ・ケミカル製、商品名:DER661)50重量部、ジベンタエリスリトールヘキサアクリ

レート25重量部、ベンジルアルキルケタール(チバ・ガイギー製、商品名:イルガキュア-651)5重量部、イミダゾール(四国化成製、商品名:2P4MHZ)6重量部、および前記(1)で作成した凝集粒子50重量部を混合した後、ブチルセロソルブを添加しながら、ホモディスパー攪拌機で粘度250 cpに調整し、次いで3本ローラーで混練して感光性樹脂組成物の溶液を調整した。

(3) 実施例1の(1)で作成したのと同じ第1層導体回路1…を有する配線板(基板2)上に前記(2)で作成した感光性樹脂組成物の溶液をナイフコーターを用いて塗布し、水平状態で20分放置した後、70℃で乾燥させて厚さ約50μmの感光性樹脂絶縁層3を形成した。

(4) 次いで、実施例1の(5)の工程を実施することにより、開孔を有する層間樹脂絶縁層3を形成した。

(5) 次いで、実施例1の(6)の工程を実施することにより、前記樹脂絶縁層3の表面を4(a)のように粗化し、無電解銅めっきを施した。

(6) 実施例1の(1)の工程及び、前記(1)～(5)を2回繰り返す、さらに実施例1の(1)を実施することにより配線層が4層の、すなわち第2層の導体回路5、第3層の導体回路6および第4層の導体回路7を形成したビルドアップ多層配線板を得た。

実施例3

(1) フェノールアララルキル型エポキシ樹脂の50%アクリル化物 100重量部、ジアリルテレフタレート15重量部、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノプロパノン-1(チバ・ガイギー製、商品名:イルガキュア-907)4重量部、イミダゾール硬化剤(四国化成製、商品名:2P4MHZ)4重量部粒径の大きいエポキシ樹脂粉末(東レ製、トレパールEP-B、平均粒径 $3.9\mu\text{m}$)10重量部及び粒径の小さいエポキシ樹脂粉末(東レ製、トレパールEP-B、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$)25重量部からなるものにブチルカルビトールを加え、ホモディスパー分散機で粘度を250 cpに調整し、次いで3本ローラー

化シェル製、商品名:E-154)60重量部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェル製、商品名:E-1001)40重量部、イミダゾール硬化剤(四国化成製、商品名:2P4MHZ)4重量部、粒径の大きいエポキシ樹脂粉末(東レ製、商品名:トレパールEP-B、平均粒径 $3.9\mu\text{m}$)10重量部、及び粒径の小さいエポキシ樹脂粉末(東レ製、商品名:トレパールEP-B、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$)25重量部からなるものにブチルカルビトールを加え、ホモディスパー分散機で粘度を250 cpに調整して、次いで3本ローラーで混練し、接着剤溶液を作成した。

(2) 次いで、ガラスエポキシ両面銅箔積層板の表面銅箔を常法によりフォトリソグラフィで得られた配線板上(基板8)上に、前記(1)で作成した接着剤溶液をロールコーターで全面に塗布した後、100℃で1時間、さらに150℃で5時間乾燥硬化して樹脂絶縁層10を形成した。

(3) この基板8に前記樹脂絶縁層10を被成した配線板の前記導体回路9に向けてCO₂レーザー

で混練して感光性樹脂組成物の溶液を作成した。

(2) 実施例1の(1)で作成したのと同じ第1層導体回路1…を有する配線板(基板2)上に前記(2)で作成した感光性樹脂組成物の溶液をナイフコーターを用いて塗布し、水平状態で20分放置した後、70℃で乾燥させて厚さ約 $50\mu\text{m}$ の感光性樹脂絶縁層を形成した。

(3) 次いで実施例1の(5)の工程を実施することにより、開孔を有する層間絶縁層を形成した。

(4) 次いで実施例1の(6)の工程を実施することにより樹脂絶縁層3の表面を粗化し、無電解銅めっきを施した。

(5) 実施例1の(1)及び、前記(1)～(4)を2回繰り返す、さらに実施例1の(1)を実施することにより配線層が4層の、すなわち第2層の導体回路5、第3層の導体回路6および第4層の導体回路7を形成したビルドアップ多層配線板を得た。

実施例4

(1) フェノールノボラック型エポキシ樹脂(油

化シェル製、商品名:E-154)60重量部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェル製、商品名:E-1001)40重量部、イミダゾール硬化剤(四国化成製、商品名:2P4MHZ)4重量部、粒径の大きいエポキシ樹脂粉末(東レ製、商品名:トレパールEP-B、平均粒径 $3.9\mu\text{m}$)10重量部、及び粒径の小さいエポキシ樹脂粉末(東レ製、商品名:トレパールEP-B、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$)25重量部からなるものにブチルカルビトールを加え、ホモディスパー分散機で粘度を250 cpに調整して、次いで3本ローラーで混練し、接着剤溶液を作成した。

(4) 次いでクロム酸に10分間浸漬し、前記樹脂絶縁層10の表面を11に示すように粗化し、中和後水洗した。

(5) 常法により、スルーホールを形成した。

(6) 基板にパラジウム触媒(ブレイ社製、キャタボジット44)を付与して樹脂絶縁層の表面を活性化させた。

(7) 次いで配線板に感光製ドライフィルム(サンノブコ製、商品名:DFR-40C)をラミネートし、導体パターンを露光した後現像した。

(8) 第1変に示す無電解銅めっき液に1時間浸漬して、めっきレジスト12を除く個所に、厚さ $25\mu\text{m}$ の無電解銅めっき膜である導体回路13を形成した多層プリント配線板を製造した。

実施例5

実施例4と同様であるが、本実施例では、クロム酸で樹脂絶縁層10表面を粗化した後、CO₂レーザー14を照射して該樹脂絶縁層10に開口15を形

成して、多層プリント配線板を製造した。

このようにして製造した多層プリント配線板の絶縁層と無電解めっき膜との密着強度をJIS-C-6481の方法で測定し、第2表にその結果を示した。

第2表

	ピール強度 (kg/cm)
実施例1	1.86
実施例2	1.91
実施例3	1.85
実施例4	1.80
実施例5	1.80

(発明の効果)

以上述べた如く、本発明の多層プリント配線板およびその製造方法によれば、無電解めっき膜からなる導体回路と絶縁層との密着性が極めて優れた多層プリント配線板を提供することができ、産業上寄与する効果が、極めて大きい。

4. 図面の簡単な説明

第1図の(a)~(d)は、実施例1のビルドアップ多

層配線の製造工程をそれぞれ示した図、

第2図の(a)~(d)は、実施例2のビルドアップ多層配線の製造工程をそれぞれ示した図、

第3図の(a)~(d)は、実施例3のビルドアップ多層配線の製造工程をそれぞれ示した図、

第4図の(a)~(f)は、実施例4のビルドアップ多層配線の製造工程をそれぞれ示した図、そして、

第5図の(a)~(f)は、実施例5のビルドアップ多層配線の製造工程をそれぞれ示した図である。

1…第1層の導体回路、

2…基板、3…層間絶縁層、

4(a), 4(b), 4(c)…粗化部分の拡大断面図、

5…第2層の導体回路、6…第3層の導体回路、

7…第4層の導体回路、8…基板、9…導体回路、

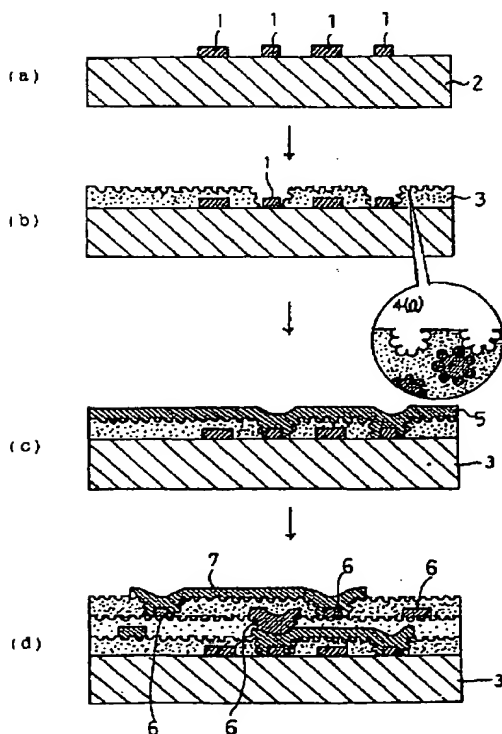
10…層間絶縁層、11…粗化部分の拡大断面図、

12…めっきレジスト、

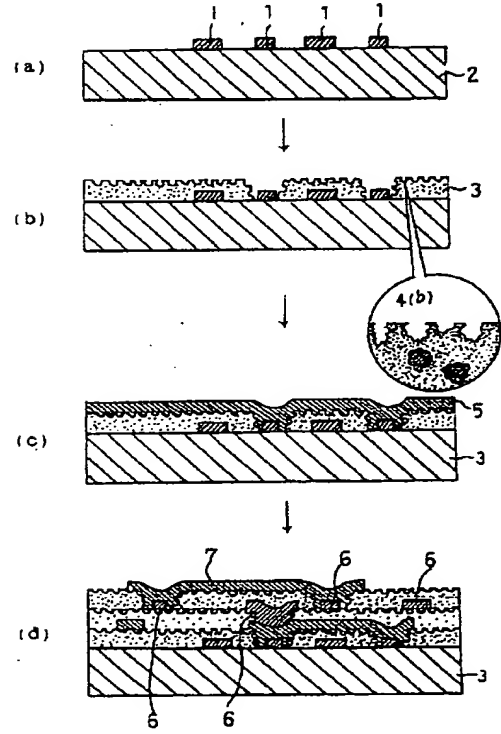
13…無電解銅めっきにより形成された導体回路、

14…CO₂レーザー光

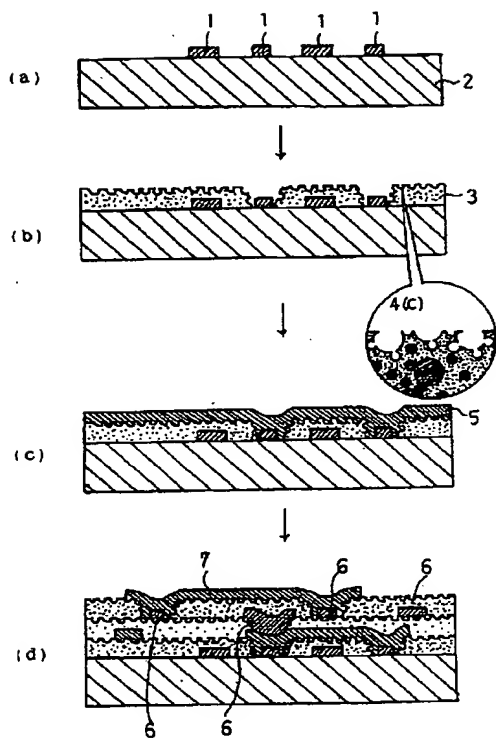
第1図



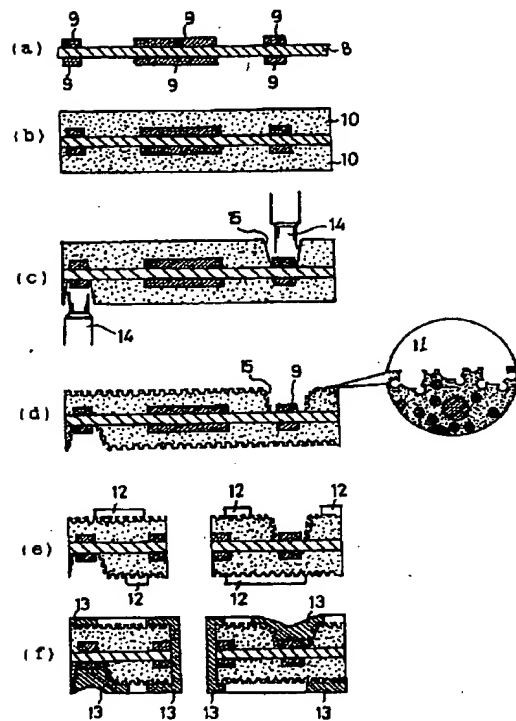
第2図



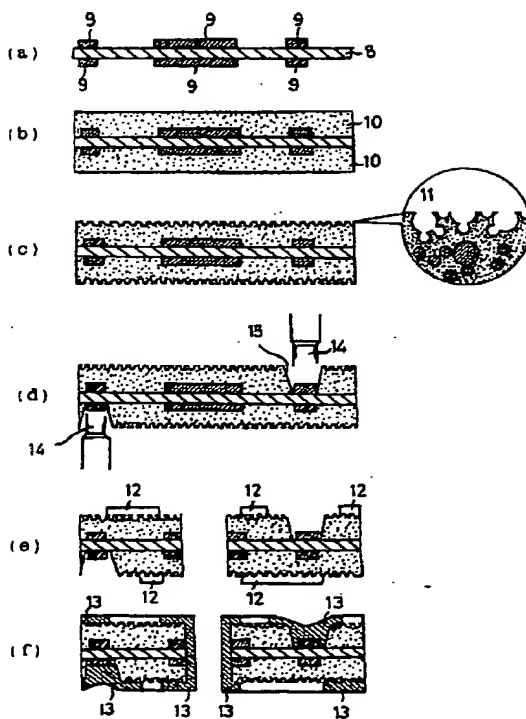
第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第2区分

【発行日】平成6年(1994)4月15日

【公開番号】特開平2-188992

【公開日】平成2年(1990)7月25日

【年通号数】公開特許公報2-1890

【出願番号】特願平1-8860

【国際特許分類第5版】

H05K 3/46 E 6921-4E

T 6921-4E

// H05K 3/18 A 7511-4E

3/28 B 7511-4E

手続補正書 (自発)

平成 5 年 6 月 25 日

特許庁長官 麻 生 渡 殿

1. 事件の表示

平成1年特許願第 8860号

2. 発明の名称

多層プリント配線板およびその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 岐阜県大垣市神田町二丁目1番地

名 称 (015) イビデン株式会社

4. 代理人

住 所 〒104 東京都中央区銀座2丁目8番9号
木挽館銀座ビル6階 TEL 03-3561-2211

氏 名 (8068)弁理士 小 川 順 三

5. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」、「発明の

詳細な説明」の欄および図面

6. 補正の内容

(1) 明細書の特許請求の範囲を次のとおりに訂正する。

「2. 特許請求の範囲

1. 無電解めっきして得られる複数の導体回路を、耐熱性樹脂からなる樹脂絶縁層によって電気的に絶縁してなる多層プリント配線板において、前記樹脂絶縁層を、酸化剤に対して難溶性の耐熱性樹脂中に、平均粒径2~10 μ mの耐熱性樹脂粒子と平均粒径2 μ m以下の耐熱性樹脂微粉末との混合物、平均粒径2~10 μ mの耐熱性樹脂粒子の表面に平均粒径2 μ m以下の耐熱性樹脂微粉末もしくは平均粒径2 μ m以下の無機微粉末のいずれか少なくとも1種を付着させるなる擬似粒子、または平均粒径2 μ m以下の耐熱性樹脂微粉末を凝集させて平均粒径2~10 μ mの大きさとした凝集粒子、のうちから選ばれたいずれか少なくとも1種のもの；すなわち酸化剤に対して可溶性の耐熱性粒子を含有させたもので構成し、

そして、この樹脂絶縁層の無電解めっき膜形成面には、酸化剤の処理によって溶解除去され

る前記耐熱性粒子の部分に、無電解めっき膜のアンカー形成用の凹部を設けたことを特徴とする多層プリント配線板。

2. 前記耐熱性粒子は、酸化剤に対して難溶性の前記耐熱性樹脂固形分 100重量部に対して5～350重量部配合したことを特徴とする請求項1記載の多層プリント配線板。

3. 耐熱性樹脂からなる樹脂絶縁層によって電気的に絶縁された無電解めっき膜からなる複数の導体回路を有する多層プリント配線板を製造する方法において、

少なくとも下記(a)～(c)工程；すなわち、

(a) 導体回路を形成した基板上に、

酸化剤に対して難溶性である耐熱性樹脂に対し、平均粒径 $2\sim 10\mu\text{m}$ の耐熱性樹脂粒子と平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂微粉末との混合物、平均粒径 $2\sim 10\mu\text{m}$ の耐熱性樹脂粒子の表面に平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂微粉末もしくは平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の無機微粉末のいずれか少なくとも1種を付着させてなる擬似粒子、あるいは平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂微粉

末を凝集させて平均粒径 $2\sim 10\mu\text{m}$ の大きさとした凝集粒子のうちから選ばれるいずれか少なくとも1種のもの、すなわち、酸化剤に対して可溶性の耐熱性粒子を、分散させた1層以上の樹脂絶縁層形成する工程；

(b) 前記各樹脂絶縁層の表面部分に存在している前記耐熱性粒子のみを、酸化剤を使用して溶解除去し、無電解めっき膜を形成する側の面を粗化する工程；

(c) 粗化された前記樹脂絶縁層上に、無電解めっきを施すことにより、導体回路を形成する工程；

を経ることを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

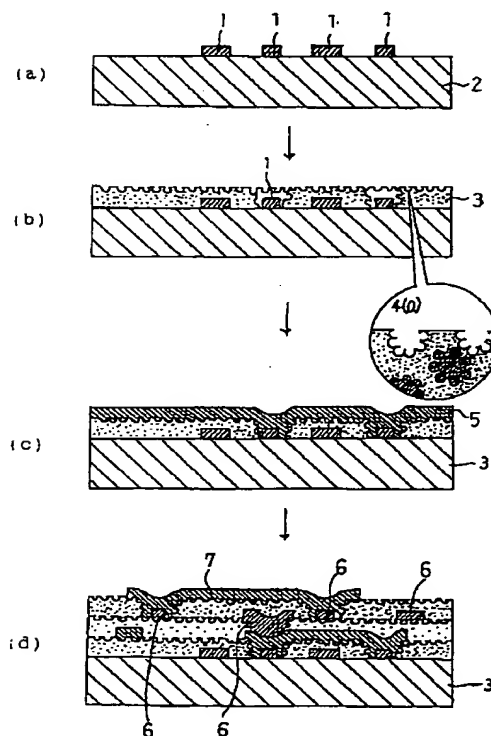
4. 前記耐熱性粒子は、前記酸化剤に対して難溶性の耐熱性樹脂固形分 100重量部に対して5～350重量部配合したことを特徴とする請求項3記載の多層プリント配線板の製造方法。」

(2) 明細書第5頁第5行目の「密度化」を「高密度化」に訂正する。

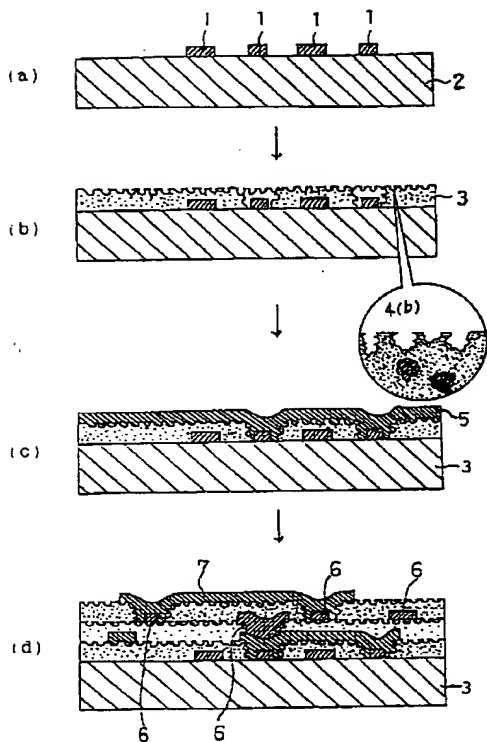
(3) 同書第7頁第20行目～第8頁第1行目の「微粉末凝集させて」を、「微粉末を凝集させて」に訂正する。

(4) 図面の第1図、第2図、第3図、第4図、第5図をそれぞれ別紙のとおりに訂正する。

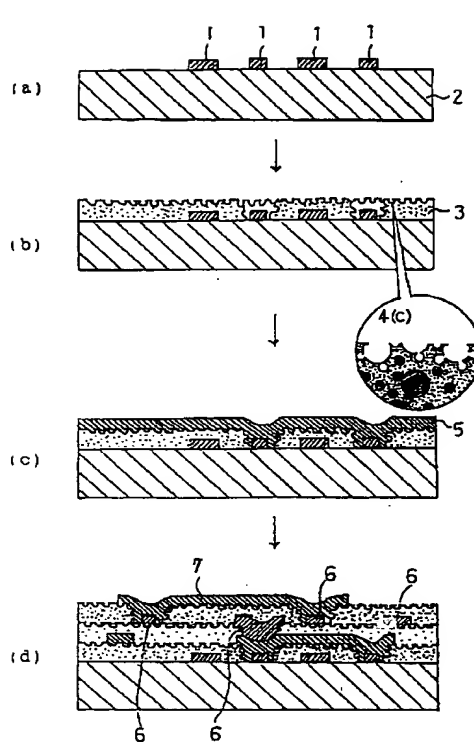
第1図



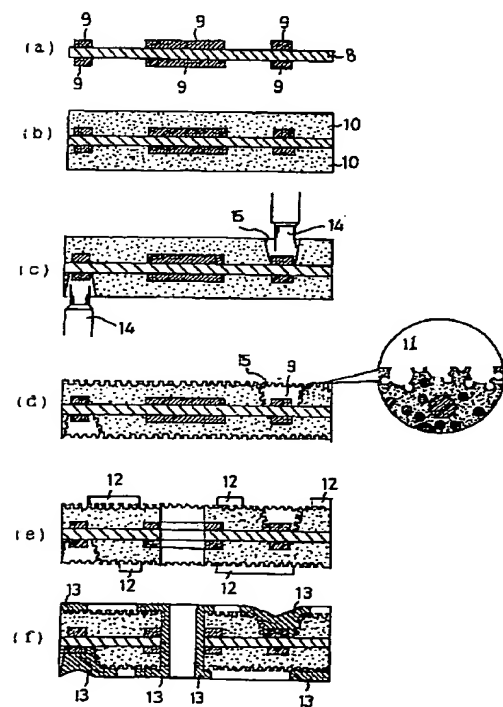
第 2 圖



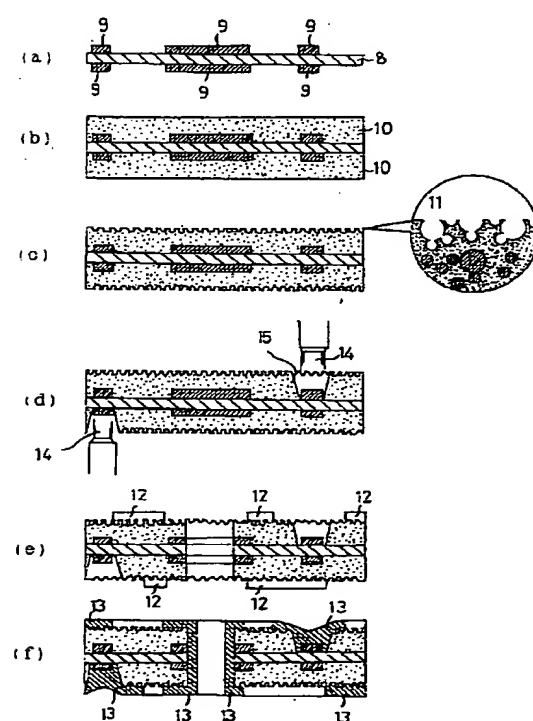
第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.